



本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月 3日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-100473

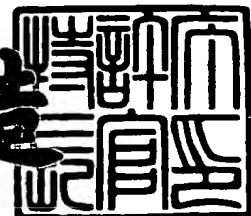
出 願 人  
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3020846

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151439

【提出日】 平成12年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 花田 暁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 野殿 光紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 黒田 竜磨

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂シートおよび容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡倍率が 3 倍以上 4 0 倍以下、セル壁密度比が 6 以上 2 0 以下である熱可塑性樹脂発泡層を有することを特徴とする熱可塑性樹脂シート。

【請求項 2】

前記発泡層の平均気泡径が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項 3】

前記発泡層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項 4】

前記発泡層に積層された発泡倍率が 1. 0 倍以上 1. 5 倍以下のポリオレフィン系樹脂非発泡層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項 5】

前記非発泡層が、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シートを成形してなることを特徴とする容器。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は断熱性に優れた熱可塑性樹脂シートおよびそれを成形してなる容器に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

樹脂製発泡体は、その優れた断熱性を活かして、建築・土木材料、空調機器部品、冷蔵・冷凍機器部品、車両・船舶材料、容器包装材などとして広く使用されている。

また、樹脂発泡体の断熱性を向上させるため、樹脂発泡体の気泡構造の改良が検討されている。例えば、特開平 1 1 - 2 4 5 9 2 8 号公報には、ポリプロピレン系樹脂発泡シート内部の気泡の最大径寸法を  $500\mu\text{m}$  以下とすることにより気泡形状を球形に近いものとし、さらに球形に近い気泡の数が該発泡シート断面の単位面積について全気泡数の 50% 以上となるように設定することにより、該シートを成形して得られる食品容器の適当な断熱性を確保できることが報告されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、気泡の最大径寸法を小さくすることのみでは、樹脂発泡体の断熱性の向上には限界があり、十分な断熱性を得ることは困難である。

上記従来技術の問題点に鑑みて、本発明の目的は、断熱性により優れた熱可塑性樹脂シート及び容器を提供することにある。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱可塑性樹脂シート中に、新規な気泡構造を有する熱可塑性樹脂発泡層を設けることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、発泡倍率が 3 倍以上 40 倍以下、セル壁密度比が 6 以上 20 以下である熱可塑性樹脂発泡層を有することを特徴とする熱可塑性樹脂シートを提供する。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明にかかる熱可塑性樹脂シートは、発泡層の発泡倍率、発泡層の厚み方向のセル壁密度、および発泡層のセル壁密度比によって特徴づけられ、本願の熱可塑性樹脂シートは、発泡倍率が 3 倍以上 40 倍以下、セル壁密度比が 6 以上 20

以下である熱可塑性樹脂発泡層を有することを特徴とする。

熱可塑性樹脂発泡層において、熱は熱伝導率の高い樹脂部分を伝わりやすく、熱伝導率の低い気泡部分を伝わりにくい。従って、断熱性の観点からは、発泡層の発泡倍率は高いほど好ましい。しかしながら、発泡倍率が40倍を超える発泡層を形成させようとする、その形成過程で破泡が起こりやすいため、発泡倍率が40倍を超える発泡層の形成は通常困難である。そこで、本発明においては、発泡層の発泡倍率は、3倍以上40倍以下に設定する。発泡層の発泡倍率は、好ましくは3倍以上10倍以下である。発泡層の発泡倍率が3倍未満であると、熱可塑性樹脂発泡シートの断熱性が十分でなくなる。発泡層の発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量や成形加工時の物理的条件の調節により調整可能である。

#### 【0006】

本発明において、発泡層のセル壁密度比は、下式により定義される。

$$\text{セル壁密度比 } r = S / T$$

ただし、Tは、発泡層の厚み方向のセル壁密度であり、Sは、発泡層の厚み方向に垂直な方向のセル壁密度の最小値である。

ここで発泡層のセル壁密度は以下の方法により定義されるものである。

#### 【0007】

本発明において、発泡層のセル壁密度は、以下のとおりに定義される。

発泡層の厚み方向のセル壁密度を例にとって以下に説明する。

まず、発泡層の厚み方向の一つの断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて各気泡部を明確に認識し得る倍率に拡大する。次に、該拡大画像上で、発泡層の厚み方向の1本の直線が交差しているセル壁（すなわち、気泡を画成している樹脂の壁）の数を数える。その結果に基いて、発泡層の厚み方向の長さ1mm当りに存在するセル壁数を求める。このような方法で、相互に1mm以上離れた合計20以上の部分で、発泡層の厚み方向の長さ1mm当りに存在するセル壁数を求める。得られたセル壁数の平均値を発泡層の厚み方向のセル壁密度と定義する。

発泡層の厚み方向以外の方向のセル壁密度も、これと同様に定義される。

#### 【0008】

発泡倍率が3倍以上40倍以下の熱可塑性樹脂発泡層を有する本発明の熱可塑性樹脂シートにおいて、発泡層のセル壁密度比は6以上20以下である。この範囲内にセル壁密度比を設定することにより、発泡層は圧縮強度に優れ、また、シートは断熱性に優れたものとなる。セル壁密度比が20を超えると、発泡層の圧縮強度が不十分となり、発泡層が潰れやすい。

## 【0009】

発泡層の気泡は、発泡層の厚み方向に薄く、発泡層の厚み方向に垂直の方向に長い形状を有していることが断熱性の観点から好ましい。また発泡層の厚み方向に垂直な一方向に長い棒状の気泡よりも、発泡層の厚み方向の投影形状が円形に近い円盤状の気泡であることが好ましい。円盤状の気泡が発泡層の厚み方向に重なり合うことにより、厚み方向の熱流をより効率的に遮断することができ、優れた断熱性が発現される。

## 【0010】

本発明の熱可塑性樹脂シートの発泡層において、平均気泡径は $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。発泡層の平均気泡径がこの範囲にあると、気泡内のガスの対流による熱伝導がよく抑制され、熱可塑性樹脂シートは断熱性に優れる。

## 【0011】

本発明において発泡層の平均気泡径は、以下の方法により定義され、求められる。

まず、発泡層の厚み方向に垂直な方向のうちで、セル壁密度が最小である方向に沿った発泡層の断面をSEMにて拡大観察する。視野中に観察される気泡のうちの20個以上の気泡についてそれぞれの最大長さを測定し、その平均値を発泡層の気泡の平均長径 $L$ と定義する。

下式で定義される $d$ が、本発明における発泡層の平均気泡径である。

$$d = L / r$$

(式中、 $L$ は発泡層の気泡の平均長径であり、 $r$ は発泡層のセル壁密度比である。)

## 【0012】

発泡層の炭素数が3～4の炭化水素の含有量は、10000ppm以下であることが好ましく、1000ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。

## 【0013】

発泡層を構成する熱可塑性樹脂は、前記の気泡構造を形成し、維持できるものであれば特に限定されないが、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選ばれる2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。これらのポリオレフィン系樹脂は1種のみでも、2種以上のブレンドでもよい。耐熱性の観点から、ポリプロピレン系樹脂が好ましく、成形性の向上のため、ポリプロピレン系樹脂にはポリエチレンが少量配合されていることが好ましい。また、本発明の作用効果が阻害されない限り、ポリオレフィン系樹脂以外的高分子化合物をブレンドすることもできる。

## 【0014】

特に好ましいポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体およびプロピレン単位を50モル%以上含むプロピレン系共重合体を挙げることができる。プロピレン系共重合体におけるプロピレンとの共重合成分の好ましい例としては、エチレンおよび炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンおよび1-オクテンが挙げられる。該プロピレン系共重合体中のプロピレン以外のモノマー単位の含有量は、エチレンについては10重量%以下、 $\alpha$ -オレフィンについては30重量%以下が好ましい。

## 【0015】

ポリプロピレン系樹脂の中でも、均一性の高い気泡構造を有する発泡層が形成可能であることから、(a)長鎖分岐ポリプロピレン、および(b)第1段階で固有粘度が5dl/g以上の結晶性ポリプロピレンを合成し、第2段階で固有粘度が3dl/g未満の結晶性ポリプロピレンを連続的に合成し、第1段階による



ポリプロピレンの含有量が 0.05～25 重量%で、全体として固有粘度が 3 dl / g 未満、 $M_w / M_n$  が 10 未満であるポリプロピレンが好適である。

【0016】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、その断熱性が著しく損なわれない限り、前記発泡層のみで構成される単層構造であっても、前記発泡層と他の層とから構成される多層構造であってもよい。本発明の熱可塑性樹脂シートとしては、前記発泡層とそれに積層された熱可塑性樹脂非発泡層とをそれぞれ少なくとも 1 層有するものが好ましいが、より好ましくは、非発泡層／発泡層／非発泡層という 3 層構造や、非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層という 5 層構造を有するものである。本発明において、前記非発泡層とは、発泡倍率が 1.0 倍以上 1.5 倍以下、好ましくは 1.0 倍以上 1.1 倍以下の層である。上に例示した 3 層構造や 5 層構造を有するシートは、発泡層表面に開口している気泡の開口部が非発泡層で覆われているので、外気と発泡層内部との熱流が低減され、断熱性に優れている。

【0017】

本発明の熱可塑性樹脂シートが非発泡層を有する場合、該非発泡層を構成する熱可塑性樹脂は、シートの断熱性が著しく損なわれない限り特に限定されないが、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数 2～6 のオレフィンの単独重合体、および炭素数が 2～10 のオレフィンから選択される 2 種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。これらのポリオレフィン系樹脂は 1 種のみでも、2 種以上のブレンドでもよい。非発泡層のポリオレフィン系樹脂としては、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂が好ましく、長鎖分岐ポリプロピレンが特に好ましい。

【0018】

また、非発泡層を構成するポリオレフィン系樹脂としては、分岐度指数  $[A]$  が  $0.20 \leq [A] \leq 0.98$  を満たす長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂が特に好ましい。分岐度指数  $[A]$  が  $0.20 \leq [A] \leq 0.98$  を満たす長鎖分岐ポリ

オレフィン系樹脂は熔融状態での強度が高く、この非発泡層を本発明の熱可塑性樹脂シートの表面層として設けることにより、気泡の破壊、特に発泡層の表面付近の気泡の破壊による凹凸の発生を防止することができる。その結果、シートの厚み方向への熱の拡散を抑制することができ、断熱性の高い熱可塑性樹脂シートが得られる。かかる好ましいポリオレフィン系樹脂の例としては、市販品として入手可能なモンテル社製のポリプロピレンPF-814が挙げられる。

## 【0019】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

$$\text{分岐度指数 } [A] = [\eta]_{\text{Br}} / [\eta]_{\text{Lin}}$$

ここで $[\eta]_{\text{Br}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂の固有粘度であり、 $[\eta]_{\text{Lin}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂と同じ繰り返し単位と、重量平均分子量を有する、直鎖ポリオレフィンの固有粘度である。

固有粘度は極限粘度数とも呼ばれ、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は特にポリマー分子の分子量と、分岐度に依存する。したがって長鎖分岐を有するポリマーを、同じ重量平均分子量の直鎖ポリマーと比較する時、固有粘度はポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、上記の固有粘度の比を分岐度指数とした。ポリプロピレンの固有粘度の測定方法は、エリオット等[J. Appl. Poly. Sci., 14, 2947-2693 (1970)]により記載されている。ポリプロピレンの固有粘度は、テトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について例えば135℃において測定することが可能である。なお、重量平均分子量(Mw)は種々の方法で測定できるが、M. L. McConnellによって、American Laboratory, May, 63-75 (1978)に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱強度測定法が特に好ましく用いられる。

## 【0020】

発泡層を形成するために使用する発泡剤は、上記条件を満たす発泡層を形成し得るものであればいかなるものでもよいが、水、炭酸ガス等の不活性物質が好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレン系樹脂を使用する場合には、

炭酸ガスの使用が好適である。

【 0 0 2 1 】

発泡層の厚みは、十分な断熱性を達成するために、0.2 mm以上であることが好ましく、断熱性の観点からは、発泡層は厚いほど好ましい。

非発泡層を少なくとも表面に有する熱可塑性樹脂シートにおいては、非発泡層の厚さは、表面の平滑性、即ち外観が良好であれば特に限定されず、シートの用途などに応じて適宜設定されるが、1  $\mu$ m以上であることが好適であり、より好ましくは10  $\mu$ m以上、さらに好ましくは50  $\mu$ m以上である。非発泡層が厚すぎると、熱可塑性樹脂シートの軽量性が損われるので好ましくない。

【 0 0 2 2 】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、適宜添加剤を含有することができる。添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、防霧剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤などを挙げることができる。これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。

【 0 0 2 3 】

酸化防止剤の例としては、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、フェニルジイソデシルフォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、トリス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシル)フォスファイト、5-*t*-ブチルフェニルブタンフェニルジ(トリデシル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤、3, 3'-チオジプロピオン酸ジラウリル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジトリデシル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジミリスチル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリル、3, 3'-チオジプロピオン酸ラウリルステ

アリル、ビス〔2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ-5-*t*-ブチルフェニル)スルフィド、ペンタエリスリトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオネート)エステル、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾールなどのイオウ系酸化防止剤が挙げられる。

## 【0024】

本発明に係る非発泡層を有する熱可塑性樹脂シートは、剛性向上のために、非発泡層に無機充填剤を含んでいてもよい。

かかる目的で用いる無機充填剤としては、酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、タルク、クレー、マイカ等が挙げられ、特にタルクが好ましい。

その量は、非発泡層の構成樹脂100重量部に対して5重量部以上150重量部以下の範囲が好ましい。無機充填剤が5重量部より少なければ、剛性が十分に向上せず、150重量部を超えると、非発泡表層を有する熱可塑性樹脂シートの場合に、シート表面の平滑性が損われる。

## 【0025】

本発明の熱可塑性樹脂シートの製造方法は特に限定されないが、フラットダイ(Tダイやコートハンガーダイ等)、ストレートダイ、サーキュラーダイ(クロスヘッドダイ等)などのダイから溶融樹脂を押出し、発泡させながら延伸を行なう方法が好ましく用いられる。また、溶融樹脂をダイから押し出し、発泡させた後に、延伸を行なう方法も好ましい。

## 【0026】

押し出されたシートの延伸方法としては、押し出されたシートを内部マンドレルに沿って引き取る方法、サーキュラーダイから押し出したシートをエアブローで膨らませる方法などが挙げられる。

サーキュラーダイスの口径は50mmφ以上であることが好ましく、80mmφ以上であることがより好ましい。

サーキュラーダイから押し出したシートを延伸する場合には、延伸比は2倍以上

10 倍以下であることが好ましく、2. 5 倍以上10 倍以下であることがより好ましく、3 倍以上10 倍以下であることが特に好ましい。延伸比が2 倍より小さいと、シート表面にしわが発生しやすい。一方、延伸比が10 倍より大きいと、延伸時にシートが破れやすい。

ここで、延伸比とは、内部マンドレルに沿って引き伸ばしたり、エアブローで膨張させた後のシートの内径のサーキュラーダイスの口径に対する比を意味する。

#### 【0027】

発泡倍率3 倍以上40 倍以下の熱可塑性樹脂シートを製造するには、所望の発泡倍率が得られるように発泡剤の量を適宜調節すればよい。また、発泡層のセル壁密度、平均気泡径は、発泡層用の樹脂として適当な溶融粘度を有する熱可塑性樹脂を選択することにより調節することができる。

#### 【0028】

本発明の熱可塑性樹脂シートの製造方法の一例を図面に基いて説明する。この例では、発泡層としてポリプロピレン、非発泡層として長鎖分岐ポリプロピレン、発泡剤として炭酸ガスを使用し、非発泡層／発泡層／非発泡層の3 層構造のポリプロピレンシートを製造する。

#### 【0029】

図1 は、本発明の熱可塑性樹脂シートの製造装置の一例を示したものである。製造装置1 は、発泡層構成材料を押し出す押出機3、非発泡層構成材料を押し出す押出機5、ダイ7、マンドレル9、及び巻き取りロール11 を備えている。

#### 【0030】

押出機3 には、発泡剤である炭酸ガスを供給するポンプ6 が設けられている。ホッパーから押出機3 のシリンダー内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリュューによりダイ7 方向に送られつつ溶融される。炭酸ガスは十分に樹脂の溶融がされた時点で溶融樹脂に供給され、さらに均一に分散される。発泡剤を含有したポリプロピレンはダイ7 に送り込まれる。押出機に公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機の改良が必要なく、好適な態様である。

【 0 0 3 1 】

非発泡層を構成する長鎖分岐ポリプロピレンは押出機 5 により溶融されてダイ 7 に送り込まれる。ダイ 7 は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、フラットダイ（T ダイ、コートハンガーダイ等）、ストレートダイ、サーキュラーダイ（クロスヘッドダイ等）などが例示される。

【 0 0 3 2 】

なお、発泡層構成材料と非発泡層構成材料とは、ダイ 7 内で溶融状態で積層されて押し出されるが、積層後の押出ダイス 7 内の滞留時間は 0. 1 ～ 2 0 秒が好適であり、0. 5 ～ 1 5 秒であることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

ダイ 7 からチューブ状で送り出された 3 層発泡シートは、マンドレル 9 により所定の直径のチューブ 1 5 に成形され、冷却後引き取りローラー 1 1 により折り畳んで引き取られる。これを両折り畳み部にて切開すると 2 枚の 3 層構造のシートが得られる。また、一方の折り畳み部のみで切開して広げると、幅の広いシートが 1 枚の 3 層構造のシートが得られる。

【 0 0 3 4 】

得られた 3 層構造のシートを 2 枚重ねて貼り合わせると、非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層の 5 層構造を有するシートが得られる。さらに積層して多層構造とすることもできる。

【 0 0 3 5 】

ダイの構造の好適な形態を図 2 に断面で示した。

この例において使用したダイは、サーキュラーダイである。ダイ 7 には、発泡層を形成する樹脂の流路 2 3 a、2 3 b と、非発泡層を形成する樹脂の流路 2 4、2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d が形成されている。

【 0 0 3 6 】

ダイ 7 の樹脂流路方向の源流側端部には押出機 3 のヘッド 2 1 が接続され、源流側側部には押出機 5 のヘッド 2 2 が接続されている。ヘッド 2 1 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 2 3 a に入り、ダイ出口方向に送られ

る。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 2 3 b に送られる。

【 0 0 3 7 】

一方、非発泡層を形成する溶融樹脂は押出機 5 のヘッド 2 2 から供給され、流路 2 4 にて 2 4 a、2 4 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 2 3 b の両面に接着するように供給され 2 5 a において複層化される。流路 2 4 a、2 4 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 2 3 a の発泡層の両面を被覆するように 2 4 c、2 4 d に供給され、2 5 b において複層化される。

【 0 0 3 8 】

2 5 a、2 5 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイ出口 2 6 から押し出される。この大気圧への開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【 0 0 3 9 】

本発明の熱可塑性樹脂シートの製造では、溶融樹脂の吐出量 ( $Q : \text{kg} / \text{h} \cdot \text{mm}$ )、およびダイ 7 の口径 ( $D : \text{mm} \phi$ ) が、 $Q / D \geq 0.3 \text{ kg} / \text{h} \cdot \text{mm}$  の関係にあることが好ましく、 $Q / D \geq 0.6 \text{ kg} / \text{h} \cdot \text{mm}$  であることがより好ましい。

ダイ出口 2 6 のリップクリアランスは 0.5 ~ 3 mm であることが好ましく、1 ~ 2 mm であることがより好ましい。

ダイ出口のテーパ角は  $0^\circ \sim 5^\circ$  であることが好ましく、 $0^\circ \sim 1^\circ$  であることがより好ましい。

テーパランド長は 10 mm 以下であることが好ましく、5 mm 以下であることがより好ましい。

ダイスのコア中心部と、ダイス出口のテーパランドのなす角度は  $45^\circ \sim 80^\circ$  であることが好ましく、 $50^\circ \sim 70^\circ$  であることがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

発泡倍率を高めるために、ダイより押し出されたシートを真空チャンバーを通過させることは好適である。真空チャンバー内で発泡層は更に発泡し、高い発泡倍率の発泡層を有する熱可塑性樹脂シートを得ることができる。

## 【 0 0 4 1 】

上記の例においては、いずれも単軸押出機を使用した例を示したが、2軸押出機などを使用してもよい。特に、発泡層構成材料を押し出す押出機として2軸押出機を使用することは好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

セル壁密度比のより大きな発泡層を有する熱可塑性樹脂シートは、例えば、延伸条件下に発泡させて得た発泡層を有する熱可塑性樹脂シート（以下、発泡シートという）を更に延伸する方法により製造することができる。この追加的に行なう延伸は、発泡シートを予熱した後に行うことが望ましい。

発泡シートを延伸する方法としては、一般的な延伸方法、例えば一軸延伸、ゾーン延伸、フラット逐次延伸、フラット同時二軸延伸、チューブラー同時延伸などを挙げることができる。発泡シート全体の断熱性を向上させるためには、延伸は同時二軸延伸であることが特に好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、断熱性を損なわない範囲で、前記発泡層に積層された前記非発泡層以外の層（以下、追加的な層という）を有してもよい。

かかる追加的な層を設けることにより、曲げ剛性、圧縮強さ、表面傷付き性、寸法安定性などの機械的特性や、耐熱性、断熱性、ガスバリア性、成形性などの機能性を向上させたり、光沢や表面平滑性、外観美しさなどの特性を本発明の熱可塑性樹脂シートに付与することができる。追加的な層としては、織布、不織布、編布、シート、フィルム、網状物などからなる層が挙げられる。本発明の熱可塑性樹脂シートは、層同士を接着するための接着剤層あるいは接着性樹脂の層を有することもできる。

## 【 0 0 4 4 】

追加的な層の素材は、その目的に応じて適宜選択することができるが、その例としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマー、麻などの天然繊維、けい酸カルシウムなどの鉱物などが挙げられる。また、木材、紙、ポリプロピレンやポリスチレンなどからなる合成紙、アルミニウムや鉄等の金属薄板や金属箔などを使用することもできる。かかる追加的な層には、シボなどの



凹凸模様、印刷や染色などが施されていてもよい。かかる追加的な層は、単層構成であっても、二以上の層からなる多層構成であってもよい。追加的な層は、本発明の熱可塑性樹脂シートの表面層であっても、内層であってもよい。

【 0 0 4 5 】

かかる追加的な層を構成する熱可塑性樹脂の例としては、ポリオレフィン系樹脂、エチレンービニルエステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の熱可塑性樹脂シートを食品容器に適用するときには、当該シートは、未延伸ポリプロピレンフィルム（ＣＰＰ）、延伸ポリプロピレンフィルム（ＯＰＰ）、エチレンービニルエステル共重合体フィルムなどの層を追加的な層として有していることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

上記追加的な層は、例えば、当該層に相当するシート（またはフィルム）を接着層を介して前記発泡層や非発泡層に貼合する方法や、当該追加的な層を発泡層や非発泡層上に融着する方法により形成することができる。

【 0 0 4 8 】

接着層を介して貼合する方法としては、追加的な層となるシート（またはフィルム）、および／または塗発泡層や非発泡層に塗付し貼合する方法が挙げられる。また、追加的な層となるシート（またはフィルム）に接着性樹脂シート（またはフィルム）がラミネートされてなるシート（またはフィルム）を用い、その接着性樹脂を加熱溶融させて発泡層や非発泡層に接着する方法も可能である。また、逆に、発泡層や非発泡層に接着性樹脂シート（またはフィルム）を予め積層し、これを加熱溶融させて追加的な層となるシートと接着することもできる。

【 0 0 4 9 】

追加的な層を発泡層や非発泡層上に融着により形成する方法としては、例えば、追加的な層を発泡層や非発泡層の上に押し出しラミネートにより形成する方法や、追加的な層となるシート、およびこれと貼合する発泡層（および／または非発泡層）の少なくとも一方の表面を加熱溶融させて貼合する方法が挙げられる。

## 【0050】

前記接着性樹脂の例としては、(1)不飽和カルボン酸またはその無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルからなる群より選ばれる一種以上のモノマーと、オレフィンモノマーとの共重合体や、(2)不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体が挙げられる。

前者の具体例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体金属架橋物、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、およびエチレンー酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

後者の具体例としては、不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体の例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体などが挙げられる。

## 【0051】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、必要に応じて成形などの加工を施して、種々の用途に使用することができる。具体的には、電子レンジ対応容器（HMR）などの食品容器、断熱材、スポーツ用具や梱包材等の緩衝材、断熱材、車両天井材等の自動車部品、シール材、建材、航空宇宙産業における断熱性が要求される樹脂を使用する用途等に使用することができる。特に、電子レンジ対応容器などの食品容器として好適に用いることができる。

例えば、本発明の熱可塑性樹脂シートは、トレー、カップ、コップ、ボックスなどの容器に成形することができる。上記のとおり、本発明の熱可塑性樹脂シートは優れた断熱性を有するので、これを成形してなる容器は断熱性に優れる。従って、本発明の熱可塑性樹脂シートを成形してなる容器は、例えば、電子レンジなどで加熱調理する食品用の容器として好適に用いられる。

## 【0052】

本発明の熱可塑性樹脂シートの成形方法としては、例えば、該熱可塑性樹脂シートを赤外ヒーターなどにより加熱し軟化させ、次いで雄型、雌型、雄雌型対などの型を用いて、真空成形、圧空、真空圧空などの方法で賦形し、これを冷却し固化させる方法、あるいは真空、圧空の技術は使用せず、二つの嵌合可能な成形型間に本発明の熱可塑性樹脂シートを供給し、プレスにより賦形する方法が挙げられる。

#### 【0053】

##### 【発明の効果】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートは、特殊な気泡構造の発泡層を有するために断熱性に優れており、これを成形することにより断熱性に優れる容器を提供することができる。

#### 【0054】

##### 【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

##### 〔実施例1〕

以下に示す方法により、非発泡層／発泡層／非発泡層の三層からなる熱可塑性樹脂シートを作製し、140℃で3分間予熱した後、卓上二軸延伸装置（東洋精機製）により、引張り速度30mm／秒でMD方向に2倍、TD方向に2倍に同時二軸延伸した。

得られた発泡シートの物性を評価した。結果を表1に示す。

##### （発泡層構成材料）

発泡層構成材料は、2段階重合法によるポリプロピレンとポリエチレンを重量比70／30でペレットブレンドした混合物を使用した。以下にその重合方法を説明する。

#### 【0055】

##### （1）固体触媒の合成

攪拌機付きの200Lステンレス製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80L、テトラブトキシチタン6.55モル、フタル酸ジイソブチル2.8モル、およびテトラエトキシシラン98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2

． 1 モル／L のブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 5 1 L を、反応容器内の温度を 5℃ に保ちながら 5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに 1 時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン 7 0 L で 3 回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が 0. 6 K g／L になるようにトルエンを加えた後、n-ブチルエーテル 8. 9 モルと四塩化チタン 2 7 4 モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを 2 0. 8 モル加え 1 1 0℃ で 3 時間反応を行った。反応終了後、9 5℃ でトルエンで 2 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0. 6 K g／L に調整した後、フタル酸ジイソブチル 3. 1 3 モル、n-ジブチルエーテル 8. 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、1 0 5℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、9 5℃ でトルエン 9 0 L で 2 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0. 6 K g／L に調整した後、n-ジブチルエーテル 8. 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、9 5℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 9 0 L で 3 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0. 6 K g／L に調整した後、n-ブチルエーテル 8. 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、9 5℃ で 1 時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 9 0 L で 3 回洗浄を行った後、さらにヘキサン 9 0 L で 3 回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分 1 1. 0 K g を得た。

## 【0 0 5 6】

固体触媒成分はチタン原子 1. 9 重量%、マグネシウム原子 2 0 重量%、フタル酸エステル 8. 6 重量%、エトキシ基 0. 0 5 重量%、ブトキシ基 0. 2 1 重量% を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

## 【0 0 5 7】

## (2) 固体触媒成分の予備活性化

内容積 3 L のステンレス製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理した n-ヘキサン 1. 5 L、トリエチルアルミニウム 3 7. 5 ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン 3. 7 5 ミリモル、上記固体触媒成分 1 5 g を添加し、槽内温度を 5～1 5℃ に保ちながらプロピレン 1 5 g を 3 0 分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【0058】

## (3) プロピレン系重合体の重合

## 第1段階

ステンレス製の内容積300Lの重合槽において、重合温度60℃、重合圧力27kg/cm<sup>2</sup>Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給しながら、トリエチルアルミニウム1.3ミリモル/h、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン0.13ミリモル/hおよび予備活性化された固体触媒成分0.51g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.0kg/hの重合体を得られた。この時の重合体生成量は触媒1g当たり3920gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は7.7dl/gであった。得られた重合体は失活することなく第二槽目に連続的に移送した。

【0059】

## 第2段階

内容積の1m<sup>3</sup>の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度80℃、重合圧力18kg/cm<sup>2</sup>G、気相部の水素濃度8vol%を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム60ミリモル/h、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン6ミリモル/hを供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより18.2kg/hの重合体を得られた。この重合体の極限粘度は1.9dl/gであった。

【0060】

以上の結果から第2段階重合時の重合体生成量は触媒1gあたり31760gであり、第1重合槽と第2重合槽の重合重量比は11/89であり、第2段階重合反応にて形成される部分の重合体の固有粘度は1.2dl/gと求められた。

【0061】

## (4) 重合体のペレット化

上記2段階反応により得られた重合体粉末100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、商品名イルガノックス1010（チバガイギー社製

) 0. 0 5 重量部、商品名スミライザー B H T (住友化学工業社製) 0. 2 重量部を加えて混合し、2 3 0 °C で溶融混練し、M F R が 1 2 のペレットを得た。

【0 0 6 2】

発泡層構成材料のブレンド

上記の方法により得られたポリプロピレンと、ポリエチレン (住友化学工業社製 商品名 スミカセン G 2 0 1) のペレットを重量比 7 0 / 3 0 でドライブレンドしたものを得た。

【0 0 6 3】

(非発泡層構成材料)

非発泡層構成材料としては、モンテル社製の長鎖分岐を有するポリプロピレン P F 8 1 4 (融点 1 5 9. 0 °C 結晶化温度 1 3 0. 1 °C M I 2. 2 g / 1 0 分) を使用した。

【0 0 6 4】

(押出發泡)

5 0 m m  $\Phi$  2 軸押出機 (3) と 3 2 m m  $\Phi$  単軸押出機 (5) に 9 0 m m  $\Phi$  サーキュラーダイス (7) を取り付けた装置を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体 / ポリエチレンの 7 0 / 3 0 (重量比) 混合物 1 0 0 重量部に対して 1 重量部の核剤 (ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製 ハイドロセロール) をブレンドした原料を押出機 (3) のホッパーに投入し、溶融が進んだ位置から炭酸ガス 1 重量部を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶融しダイス (7) に送り込んだ。上記の発泡層となる溶融混合物と押出機 (5) により送り込まれる非発泡層となる溶融樹脂をダイ内で積層後押し、直後に設置された 2 1 0 m m  $\phi$  マンドレル (9) に沿って冷却し、2. 3 倍に拡張した。後にこの円筒状発泡シートにカッターでスリットを入れ、円筒を開いて平板状発泡シートとし、巻取機 (1 1) にて巻き取った。

【0 0 6 5】

〔実施例 2〕

ポリプロピレン系樹脂製発泡シート (住友化学製 スミセラー 3 0 3 0 発泡倍率 3 倍、厚み 3 m m) を、1 4 0 °C で 3 m i n 予熱した後、卓上二軸延伸装置 (

東洋精機製) により、引張り速度 3 0 m m / s e c で M D 方向に 2 倍、T D 方向に 2 倍に同時二軸延伸した。

得られた発泡シートの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

〔比較例 1〕

厚さ 1 . 2 m m、発泡層の発泡倍率 2 . 5 倍の市販の二層ポリプロピレン発泡シートの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

〔比較例 2〕

厚さ 3 m m、発泡倍率 3 倍の市販のポリプロピレン発泡シートの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(発泡層の厚み方向のセル壁密度)

発泡シートを液体窒素で冷却後、剃刀で厚み方向に切断し、発泡層の断面を走査型顕微鏡にて写真撮影した。倍率は電子顕微鏡の視野中に存在する各気泡部が明確に認識されるように調節した。

得られた拡大画像上で、発泡層の厚み方向の 1 本の直線が交差しているセル壁の数を数えた。その結果に基づいて、発泡層の厚み方向の長さ 1 m m 当たり存在するセル壁数を求めた。このような方法で、相互に 1 m m 以上離れた合計 2 0 以上の部分で、発泡層の厚み方向の長さ 1 m m 当たり存在するセル壁数を求めた。得られたセル壁数の平均値を計算することにより、発泡層の厚み方向のセル壁密度を求めた。

【 0 0 6 9 】

(セル壁密度比)

発泡シートを液体窒素で冷却後、シートの厚み方向に垂直な方向に発泡層を剃刀で切断し、その断面を走査型顕微鏡にて撮影した。倍率は電子顕微鏡の視野中に実際に存在する各気泡部が相互に独立して認識され得るように調節した。

発泡層のセル壁密度比は、下式により求めた。

$$\text{セル壁密度比 } r = S / T$$

ただし、Tは、発泡層の厚み方向のセル壁密度であり、Sは、発泡層の厚み方向に垂直な方向のセル壁密度の最小値である。

【0070】

(平均気泡径)

発泡層の厚み方向に垂直な方向のうちで、セル壁密度が最小である方向に沿った発泡層の断面をSEMにて拡大観察し、視野中に観察される気泡のうちの20個以上の気泡についてそれぞれの最大長さを測定し、その平均値を求めた。

下式により発泡層の平均気泡径を求めた。

$$d = L / r$$

(式中、Lは発泡層の気泡の平均長径であり、rは発泡層のセル壁密度比である。)

【0071】

(熱伝導率)

英弘精機(株)製熱伝導率測定装置(AUTO-ΛシリーズHC-074)にて、JIS A1412に基づき熱伝導率を測定した。(低温プレート温度20℃、高温プレート温度30℃、Temperature Equilibrium 0.2℃、Between Block HEM Equil 49μV、HFM Percent Change 2.0%、Min Number of Block 4、Calculation Blocks 3)

測定する発泡シートはできるだけ200mm×200mmに近いもので、実施例1および比較例2はシート一枚で測定を行い、実施例2は3枚のシートを重ねたもの、比較例1は2枚のシートを重ねた状態で測定した。



【 0 0 7 2 】

【表 1】

項目	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
シート厚み (mm)	0.75	0.75	1.2	3
非発泡層厚み (mm)	0.03	0	0.1	0
非発泡層発泡倍率 (倍)	1.0	—	1.0	—
発泡層発泡倍率 (倍)	4	3	2.5	3
セル壁密度比	10	7	2.3	1.8
熱伝導率 (W/m・K)	0.040	0.040	0.051	0.052
平均気泡径 ( $\mu$ m)	90	90	300	400

【図面の簡単な説明】

【図 1】

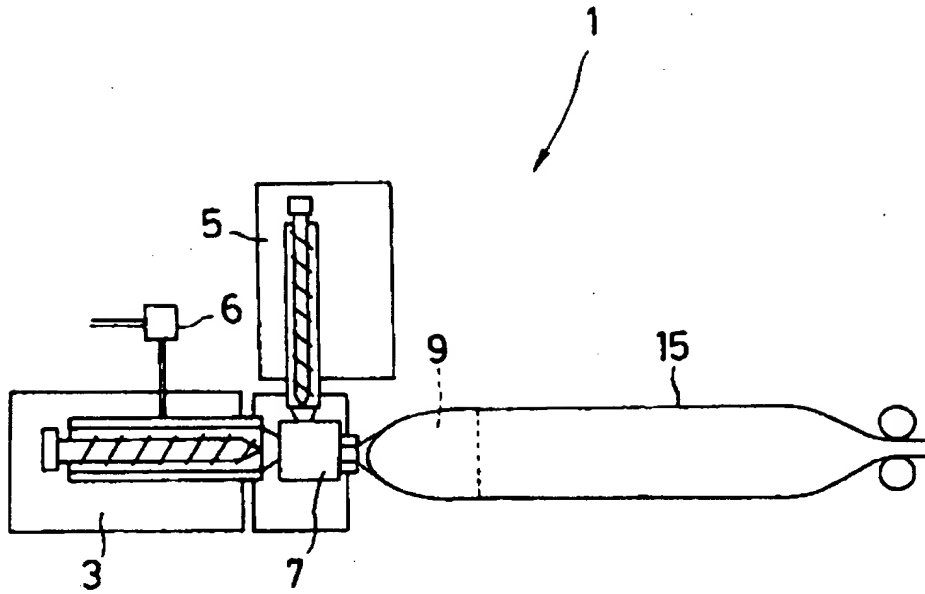
熱可塑性樹脂シートの製造装置の好適な構成態様をモデル的に示した図

【図 2】

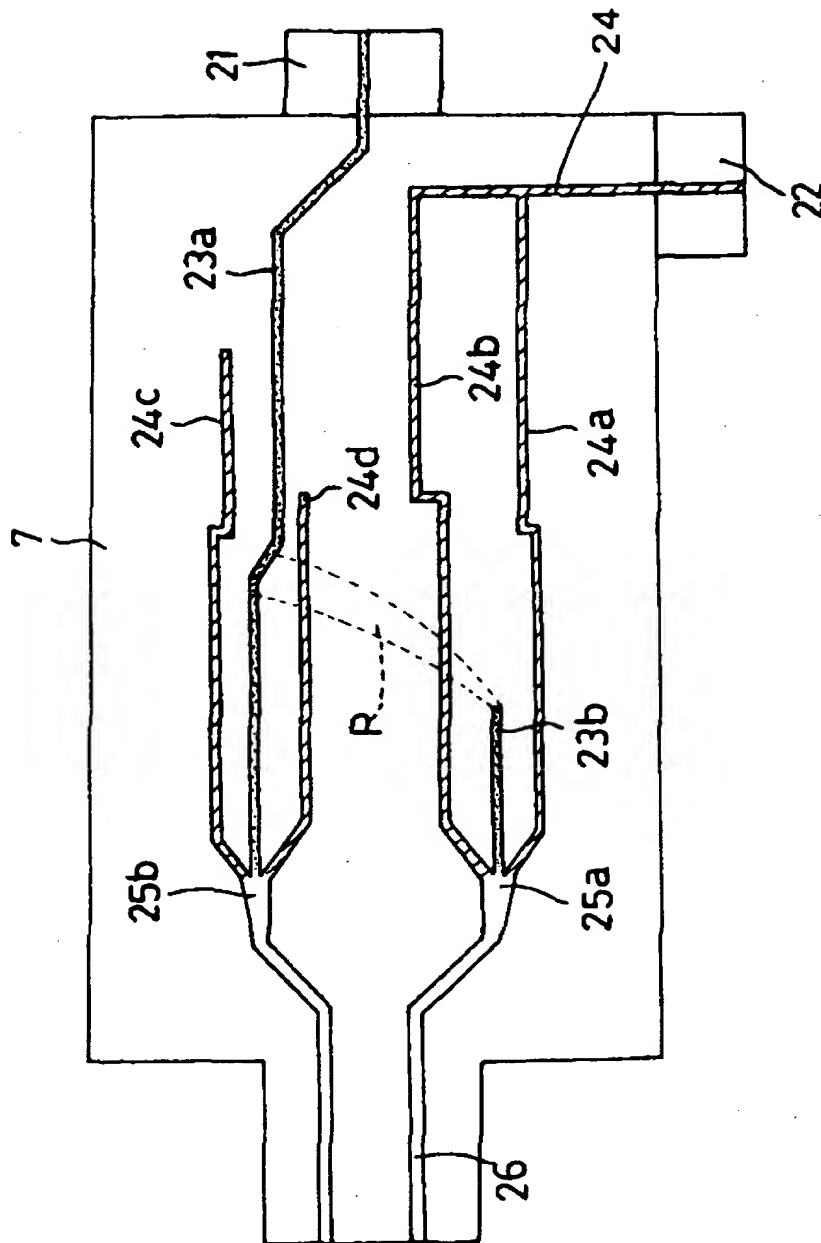
熱可塑性樹脂シートの製造装置におけるヘッドの好適な構成を例示した断面図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

断熱性に優れた熱可塑性樹脂シートを提供すること。

【解決手段】

発泡倍率が3倍以上40倍以下、気泡のセル壁密度比が6以上20以下である熱可塑性樹脂発泡層を有することを特徴とする熱可塑性樹脂シート。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社